

電量検出器を用いるイオン排除クロマトグラフ法による 金属工業排水中のフッ化物イオンの定量*

田 中 一 彦**

(1982年10月29日受理)

溶離液としてメタノール-水を用いる H^+ 型陽イオン交換樹脂におけるイオン排除クロマトグラフ法により、金属工業排水中の F^- を定量した。分離カラムから溶出した F^- は、フッ化水素として導電率検出器及び H^+ が検出できる電量検出器 (H^+ と *p*-ベンゾキノンとの間の定電位電解反応) によりモニターした。水溶離液を用いたとき、強酸性陰イオン (Cl^-) からの F^- の分離は不完全であったが、40% メタノール-水を用いる溶離により、両者は完全に分離できた。メタノール-水を用いる溶離における両検出器応答の減少の程度は、電量検出器のほうが小さかった。フッ化水素は弱酸であるため、導電率検出器による検量線は非直線性を示したが、電量検出器によるそれは少なくとも 100 ppm まで良好な直線性を示した。以上の結果は、イオン排除クロマトグラフ法においては電量検出器が有効であることを示した。本法により、アルミニウム精錬工業及びめっき工業排水中の F^- の定量は、良好に達成できた。

1 緒 言

Wheaton^らによって開発されたイオン排除クロマトグラフ法 (IEC) は、固定相としてイオン交換樹脂を用い、溶質成分の固定相と移動相 (通常は水) 間での Donnan 膜平衡に基づく分配作用を基本原理とし、強電解質成分からの弱電解質成分の分離に対して有効である。

著者は、既報⁹⁾において、 H^+ 型陽イオン交換樹脂を用いる IEC により、種々の陰イオンをその酸として水を用いる溶離により分離溶出させたとき、それらの保持容量は第 1 次解離定数の指数 (pK_1) に依存することを報告した。又、接近した保持容量を持つ陰イオンの分離は、水溶離液中に pK_1 を増大させる低誘電率の有機溶媒を添加することにより達成できることを報告した^{4)~9)}。

そこで、この IEC により、種々の陰イオンを含む金属工業排水 (アルミニウム精錬工業及びめっき工業排水) 中の F^- を分離定量する方法について検討した。

分離カラム内での陽イオン交換によって生じたフッ化水素が弱酸 ($pK=3.2$) であることに着目して、上述の

排水中に含まれる Cl^- , NO_3^- 及び SO_4^{2-} のような強酸性陰イオン及び HCO_3^- から F^- を、メタノール-水溶離液を用いる H^+ 型陽イオン交換樹脂における IEC により分離し、フッ化水素からの H^+ が検出できる電量及び導電率検出法によりモニターしたところ、電量検出法のほうが、溶離液中のメタノール濃度の増大による検出器応答の減少の程度が小さい点と、検量線が広範囲にわたって直線である点で優れていることが分かった。本法を上述の実際排水中の F^- の分離定量に対して応用したところ、満足すべき結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

液体クロマトグラフ: Spectra-physics 社製 3500B 型を用いて 1 ml の試料を 6 方弁方式の試料注入器により分離カラム内に注入し、1 ml/min の溶離液流量下で陰イオンを酸として分離した。

検出器: 陰イオンに対する検出器の応答特性を比較検討するために、既報¹⁰⁾と同様な導電率及び電量検出器を直列に接続し、各々陰イオンをモニターした。なお、用いた電量検出器からの出力は、 H^+ と *p*-ベンゾキノンの間の定電位電解反応によって生じた電流が抵抗 (100 Ω) により電圧に変換されているので¹¹⁾、電圧として後述の記録計及びインテグレーターにより各々記録されている。従って、1 mA の電解電流は 100 mV として示される。

* 電量検出型液体クロマトグラフィーに関する研究 (第 12 報)。前報は、田中一彦: 分化, **31**, T106 (1982)。

** 工業技術院名古屋工業技術試験所: 愛知県名古屋市北区平手町 1-1

分離カラム：既報¹⁰⁾と同様な陽イオン交換樹脂 (H^+ 型) が充てんされた分離カラムを $30^\circ C$ のカラム温度で使用した。

記録計及びインテグレーター：既報¹⁰⁾と同様な2ペン記録計及び2台のインテグレーターを使用した。

2.2 試薬

F⁻ 標準液：和光純薬製特級品のフッ化ナトリウムを蒸留水に溶かし、1000 ppm 溶液とした。

電量検出器に用いた電解液：既報¹⁰⁾と同様な試薬を使用した。

メタノール：和光純薬製液体クロマトグラフ用のものを使用した。

その他用いた試薬はすべて和光純薬製特級品である。

3 結果及び考察

3.1 メタノール-水溶液による F⁻ の分離

金属工業排水中に通常含まれる強酸性陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) 及び弱酸性陰イオン (HCO_3^-) から F⁻ を分離するために、 Cl^- 、F⁻ ($pK=3.2$) 及び HCO_3^- ($pK=6.4$) を含む混合物を分離カラム内に注入し、まず最初水だけを溶離液として用いる方法について検討した。ここで、強酸性陰イオンとして Cl^- だけを用いた理由は、 Cl^- が SO_4^{2-} や NO_3^- と同様な溶出挙動を示すことによるものである¹¹⁾。

水だけを用いる溶離液によって得られたクロマトグラムにおける各々の陰イオンの保持容量は、Fig. 1 に示すように、 Cl^- と F⁻ が接近した値を示し、これらが不完全な分離であることを示した。 Cl^- の保持容量は、HCl が強電解質成分であるため IEC における完全排除を示す容量 (カラム間げき容量) であるので、 Cl^- と F⁻ の間の分離度を更に増大させるためには、F⁻ の保持容量だけを更に増大させる必要のあることが分かった。

既報^{4)~9)}でも述べたように、弱酸性陰イオンの保持容量を増大させるためには、カラム温度の増大あるいは有機溶媒濃度の増大による溶離液の誘電率の減少が考えられるが、カラム温度の増大による保持容量の増大の程度は、有機溶媒濃度の増大によるそれに比べ非常に小さく、更に高いカラム温度下における陽イオン交換樹脂の安定性を考慮して、以下有機溶媒 (メタノール)-水溶液液について検討した。

Fig. 1 に示すように、 Cl^- の保持容量は、検討したメタノール濃度範囲では変化せず、それが強酸性陰イオンであるために完全にイオン排除されたことを示す。しかし、F⁻ の保持容量は、メタノール濃度の増大とともに増大し、それが Donnan 膜平衡に基づいてイオ

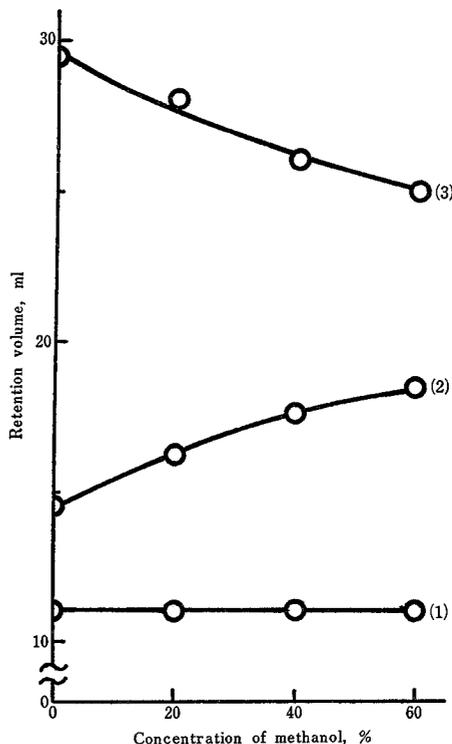


Fig. 1 Effect of methanol on retention volumes of strong acid anion (Cl^-), F⁻, and very weak acid anion (HCO_3^-)

Sample concentration : 10 ppm; Injection volume : 1 ml; Column : Glass-jacketed column packed with cation exchange resin (H^+ -form); Column dimension : 9 mm i. d. \times 550 mm long; Column temp. : $30^\circ C$; Eluent flow rate : 1 ml/min; (1) Cl^- , (2) F⁻, (3) HCO_3^-

ン交換樹脂相中に浸透していることを示した。従って、 Cl^- と F⁻ の間の分離度は増大した。一方、 HCO_3^- の保持容量は、メタノール濃度の増大により減少した。それゆえ、三者間の良好な分離は、(40~60)% メタノール-水溶液液において得られたが、後述するメタノール濃度の増大による検出器応答の減少効果を考慮すると、40% メタノール-水が適当な溶離液と思われた。40% メタノール-水溶液液によって得られた Cl^- 、F⁻ 及び HCO_3^- のクロマトグラムは、Fig. 2 に示すように、良好な分離を示した。

3.2 検出器応答における溶離液中のメタノールの影響

Cl^- 、F⁻ 及び HCO_3^- の電量及び導電率検出器の応答における溶離液中のメタノール濃度の影響を 0~60%

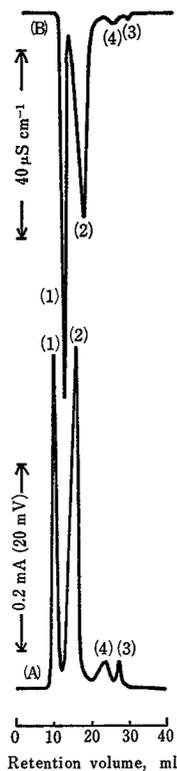


Fig. 2 Ion-exclusion chromatograms of Cl^- , F^- , and HCO_3^- by elution with 40% (v/v) methanol-water

(A) Flow coulometric detector (FCD), (B) Conductometric detector (COND); (1) Cl^- , (2) F^- , (3) HCO_3^- , (4) Water in sample solution; The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 1. The electrolytic current generated by the electrochemical reaction of H^+ ion from the acid and *p*-benzoquinone was recorded as the voltage with a register (100 Ω).

メタノールの濃度範囲について検討した。Fig. 3 は得られた結果を示す。

Cl^- , F^- 及び HCO_3^- の電量検出器応答 (ピーク面積) は、溶離液中のメタノール濃度の増大により減少し、水溶離液に比べ 60% メタノール-水においては各々 83%, 73% 及び 5% にまで減少した。この減少の程度は $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HCO}_3^-$ の順であり、弱酸性陰イオンになるに従って溶離液中のメタノールの影響を受けることが分かった。

一方、 Cl^- , F^- 及び HCO_3^- の導電率検出器応答 (ピーク面積) は、電量検出器によって得られた結果と同様に、溶離液中のメタノール濃度の増大により減少し、水溶離液に比べ 60% メタノール-水においては各

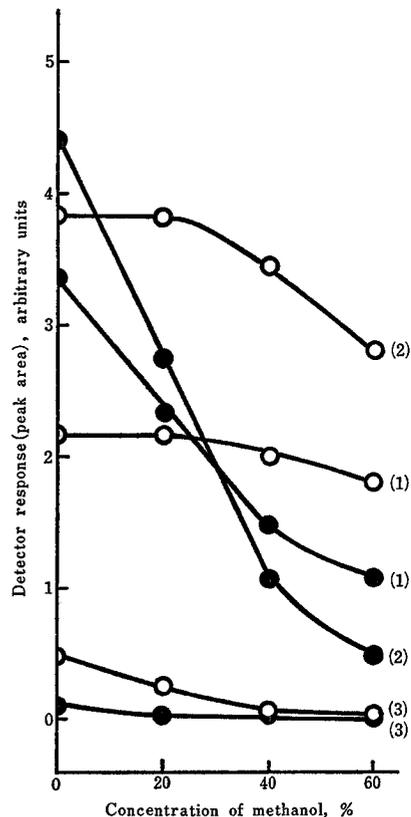


Fig. 3 Effect of methanol on detector responses of Cl^- , F^- , and HCO_3^-

Concentration of anions: 10 ppm; (1) Cl^- , (2) F^- , (3) HCO_3^- ; \circ FCD, \bullet COND; The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 1.

各 33%, 9% 及び 0% にまで減少した。この減少の程度は $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HCO}_3^-$ の順となり、導電率検出器においても電量検出器によって得られた結果と同様に弱酸性陰イオンになるに従って溶離液中のメタノールの影響を受けることが分かった。

以上述べた結果は、電量検出器のほうが導電率検出器よりも検出器応答の減少の程度が際立って小さいことを示している。すなわち、 Cl^- から F^- が良好に分離できる 40% メタノール-水溶離液における F^- の検出器応答において、電量検出器のそれは水溶離液だけを用いたときの値に比べ 9% の減少と良好な結果を示したのに対し、導電率検出器のそれは 70% もの減少を示した。

以上述べた結果から、メタノール-水溶離液を用いる IEC による F^- の分離定量においては、検出器応答の

減少が少ない点で導電率検出器よりも電量検出器の使用が推奨されることが示唆された。

3.3 検量線

(5~100)ppm の濃度範囲における F^- の検量線 (ピーク面積法) を電量及び導電率検出器により作成した。

Fig. 4 は両検出器によって得られた検量線を示す。導電率検出器によって得られた検量線は 20 ppm 以上に於いて傾斜し、非直線であった。これは、分離カラム内の陽イオン交換によって生じたフッ化水素が弱酸であるため、その解離度が高濃度において減少すること起因するものである。

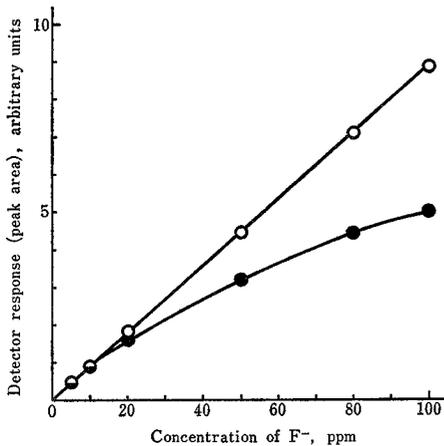


Fig. 4 Calibration graph for F^- obtained with FGD and COND

○ FGD, ● COND; The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 2.

しかし、電量検出器によって得られた検量線は少なくとも 100 ppm まで良好な直線性を示した。これは、フッ化水素が弱酸であるにもかかわらず、電量検出器におけるフッ化水素からの H^+ と *p*-ベンゾキノンとの定電位電解反応が化学量論的に進行していることを示すものである。これは、電量検出器の際立った特長である。

以上述べた結果と同様の結果は、 F^- と同様に弱酸性陰イオンである PO_4^{3-7} 及び HCO_3^{-10} の IEC, 弱塩基性陽イオンである NH_4^+ の OH^- 型陰イオン交換樹脂を用いる IEC¹²⁾ においても各々認められている。

以上の結果から、IEC による F^- の分離定量においては、導電率検出器よりも電量検出器のほうが有効であることが分かった。そこで、以後の実験では検出器とし

て電量検出器を使用した。

3.4 検出限界

0.1 ppm の F^- の 1 ml を分離カラム内に注入し、電量検出器によって得られたクロマトグラムのピーク面積から計算された検出限界は、 $S/N=2$ において 0.025 ppm (0.025 μg) であった。

3.5 再現性

電量検出器によって得られた 10 ppm F^- のクロマトグラムのピーク面積の再現性は、変動係数として 0.57% ($n=6$) であり、本法が再現性の良好な方法であることを認めた。

3.6 実際試料への応用

本法を、金属工業排水 (アルミニウム精錬工業及びめ

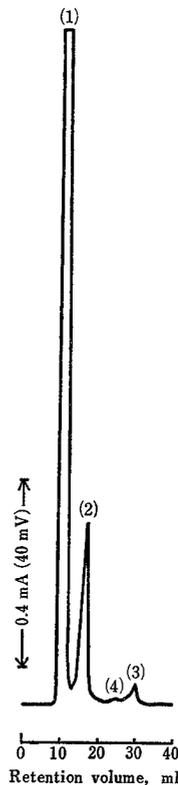


Fig. 5 Ion-exclusion chromatogram of wastewater from aluminum refinery works

Detector: FGD; (1) Strong acid anions, (2) F^- , (3) HCO_3^- , (4) Water in sample solution; The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 2.

っき工業排水) 中の F^- の分離定量に応用した。

Fig. 5 は 1 例としてアルミニウム精錬工業排水のクロマトグラムを示す。Fig. 5 のクロマトグラムは、多量に存在する強酸性陰イオン及び HCO_3^- からの F^- の良好な分離を示した。

Table 1 は実際試料の分析結果を示す。Table 1 より、すべての実際試料 (0.45 μm の孔径のメンブランフィルターで透過後の試料) についての F^- の回収率は良好であり、本法が種々の陰イオンを含む実際試料中の F^- の分離定量に応用できることが分かった。

Table 1 Determination of F^- in several actual samples and recovery tests by ion-exclusion chromatography†

Sample	F ⁻ added (ppm)	F ⁻ found (ppm)	F ⁻ recovery	
			(ppm)	(%)
Wastewater from electroplating works	none	0	—	—
	5.0	5.0	5.0	100
	10.0	9.9	9.9	99
Wastewater from electroplating works	15.0	15.0	15.0	100
	none	0.3	—	—
	5.0	5.3	5.0	100
Wastewater from electroplating works	10.0	10.1	9.8	98
	15.0	15.3	15.0	100
	none	10.5	—	—
Wastewater from aluminum refinery works	5.0	15.4	4.9	98
	10.0	20.7	10.2	102
	15.0	25.8	15.3	102

† Determined with the FCD

文 献

- 1) R. M. Wheaton, W. C. Bauman : *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 228 (1953).
- 2) 田中一彦, 石原 豊, 砂原広志 : 分化, **24**, 235 (1975).
- 3) K. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara : *J. Chromatogr.*, **174**, 153 (1979).
- 4) 田中一彦, 中嶋邦雄, 砂原広志 : 分化, **26**, 102 (1977).
- 5) 田中一彦, 砂原広志 : 分化, **27**, 95 (1978).
- 6) K. Tanaka, T. Ishizuka : *J. Chromatogr.*, **190**, 77 (1980).
- 7) K. Tanaka, T. Ishizuka : *Water Res.*, **16**, 358 (1982).
- 8) 田中一彦 : 分化, **30**, 661 (1981).

- 9) 田中一彦 : 分化, **31**, T106 (1982).
- 10) 田中一彦 : 分化, **30**, 358 (1981).
- 11) 日立製 630 型クーロメトリックモニター取扱説明書 (1976).
- 12) K. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara : *J. Chromatogr.*, **177**, 21 (1979).

☆

Determination of fluoride ion in metal industry wastewaters by ion-exclusion chromatography with coulometric detection. Kazuhiko TANAKA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi)

The ion-exclusion chromatography with a cation exchange resin (H^+ -form) using methanol-water mixture as an eluent was investigated for the determination of F^- in several metal industry wastewaters. Fluoride ion eluted from the column was monitored with conductometric detector (COND) and flow coulometric detector (FCD) based on the electrochemical reaction of H^+ ion from HF with *p*-benzoquinone at a constant applied potential (+0.45 V vs. Ag-AgI). The retention volume (V_R) of F^- increased with increasing the concentration of methanol in the eluent, and that of very weak acid anion (HCO_3^-) decreased. Furthermore, the V_R of strong acid anion (Cl^-) did not vary and corresponded to the column void volume. Thus, quantitative separation of F^- from Cl^- and HCO_3^- was accomplished by elution with 40 % (v/v) methanol-water. The COND responses of Cl^- , F^- , and HCO_3^- remarkably decreased with increasing the concentration of methanol. The FCD responses of Cl^- , F^- , and HCO_3^- did not remarkably decrease in comparison with the results obtained with the COND under the same elution conditions. This is most striking characteristics of the FCD. The calibration graph for F^- obtained with the COND showed a nonlinear because of low dissociation at higher concentrations. However, the good linear relationship was obtained under the concentration range (5~100) ppm of F^- with the FCD. Therefore, it is recommended to use the FCD in this method. The present method was applied to the determination of F^- in several actual samples with satisfactory results.

(Received Oct. 29, 1982)

Keyword phrases

ion-exclusion chromatography with coulometric detection; cation exchange resin (H^+ -form); determination of F^- in metal industry wastewaters; methanol-water eluent.